

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

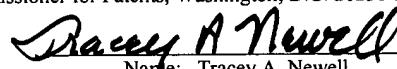
09/766896  
01/22/01  
C946 U.S. PTO



In re application of :  
Hidemitsu AOKI, Kenichi NAKABEPPU and :  
Tatsuya KOITO :  
  
Application No.: To be assigned : Art Unit: To be assigned  
Filed: January 22, 2001 : Examiner: To be assigned  
For: **STRIPPER COMPOSITION AND** : Docket No.: WAM-03401  
**STRIPPING METHOD** :

**Certificate of Express Mailing**

I hereby certify that the foregoing documents are being deposited with the United States Postal Service as Express Mail, in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231 on this date of January 22, 2001.

  
Name: Tracey A. Newell  
Express Mail Label: EL506928715US

RECEIVED  
AUG 06 2001  
TC 1700

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

Sir:

Attached hereto is Japanese Application No. 2000-015601, filed January 25, 2000, a priority document for the above-referenced application. Should there be any questions after reviewing this submission, the Examiner is invited to contact the undersigned at 617-951-6676.

Respectfully submitted,  
HUTCHINS, WHEELER & DITTMAR

 Cleg No. 41, 29C  
f/n

Donald W. Muirhead  
Reg. No. 33,978  
Patent Group  
Hutchins, Wheeler & Dittmar  
101 Federal Street, Boston, MA 02110-1804

January 22, 2001

Date

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

3  
C846 U.S. PRO  
09/766696  
01/22/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2000年 1月 25日

出願番号  
Application Number: 特願2000-015601

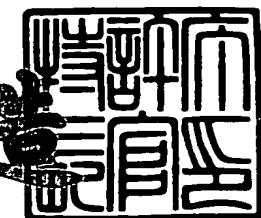
出願人  
Applicant(s): 日本電気株式会社

RECEIVED  
AUG 06 2001  
TC 1700

2000年12月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

久川耕



出証番号 出証特2000-3104096

【書類名】 特許願

【整理番号】 74112126

【提出日】 平成12年 1月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/42

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番 1号 日本電気株式会社内

【氏名】 青木 秀充

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番 1号 日本電気株式会社内

【氏名】 中別府 健一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番 1号 日本電気株式会社内

【氏名】 小糸 達也

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 輝之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 剥離剤組成物および剥離方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 尿素または尿素誘導体、および(b) ヒドロキシ芳香族類を必須成分とする防食剤を含有することを特徴とする剥離剤組成物。

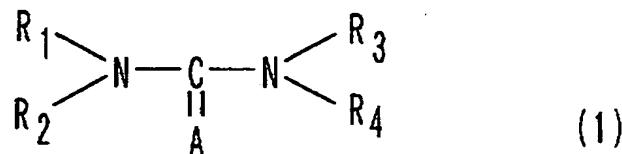
【請求項2】 (a) 尿素または尿素誘導体、および(b) ヒドロキシ芳香族類を必須成分とする防食剤を含有し、さらに、  
 (c) ヒドロキシルアミン類またはアルカノールアミン、および  
 (d) 水

を含むことを特徴とする剥離剤組成物。

【請求項3】 (a) 成分を1~60質量%、(b) 成分を0.1~20質量%、(c) 成分を5~70質量%、および(d) 成分を2~40質量%含むことを特徴とする請求項2に記載の剥離剤組成物。

【請求項4】 (a) 成分が、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求項1乃至3いずれかに記載の剥離剤組成物。

【化1】



(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、それぞれ独立して水素原子または炭素数1~3のアルキル基を表し、Aは酸素原子または硫黄原子を表す。)

【請求項5】 (b) 成分が、分子内に2以上のフェノール性ヒドロキシル基を有するベンゼン誘導体であることを特徴とする請求項1乃至4いずれかに記載の剥離剤組成物。

【請求項6】 (b) 成分が、ピロガロール、ヒドロキシヒドロキノン、フロログルシノール、ガリック酸およびタンニン酸からなる群から選ばれる一または二以上の化合物であることを特徴とする請求項5に記載の剥離剤組成物。

【請求項7】 被剥離物が、金属膜露出面を含む半導体基板上のレジスト膜および/またはエッチング残渣であることを特徴とする請求項1乃至6いずれか

に記載の剥離剤組成物。

【請求項8】 前記金属膜が銅膜であることを特徴とする請求項7に記載の剥離剤組成物。

【請求項9】 金属膜露出面を含む半導体ウェーハ上のレジスト膜および／またはエッティング残渣を、請求項1乃至8いずれかに記載の剥離剤組成物を用いて剥離処理することを特徴とする剥離方法。

【請求項10】 半導体ウェーハ上に金属膜および絶縁膜をこの順で形成し、さらにその上にレジスト膜を形成した後、該レジスト膜をマスクとしてドライエッティングを行い、前記絶縁膜中に前記金属膜に達する凹部を設けた後、レジスト膜および／またはエッティング残渣を剥離処理する剥離方法であって、前記剥離処理を請求項1乃至8いずれかに記載の剥離剤組成物を用いて行うことを特徴とする剥離方法。

【請求項11】 半導体ウェーハ上に金属膜、第一の絶縁膜および所定の開口部を有する第二の絶縁膜をこの順で形成した後、第二の絶縁膜をマスクとしてドライエッティングを行い、第一の絶縁膜中に前記金属膜に達する凹部を設けた後、エッティング残渣を剥離処理する剥離方法であって、前記剥離処理を請求項1乃至8いずれかに記載の剥離剤組成物を用いて行うことを特徴とする剥離方法。

【請求項12】 前記金属膜が銅膜であることを特徴とする請求項9乃至11いずれかに記載の剥離方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体基板上の不要物、たとえば、絶縁膜をドライエッティングした後のレジスト膜やエッティング残渣等を剥離処理するための剥離剤組成物および剥離方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

半導体装置の製造プロセスにおけるスルーホールや配線溝等の形成工程はリソグラフィ技術を利用して行われ、通常、レジスト膜を形成後、これをマスクとし

てドライエッティングを行い、次いでレジスト膜を除去するというプロセスが行われる。ここで、レジスト膜を除去するには、プラズマアッティング後、剥離液を用いたウエット処理が一般的に行われる。剥離液については従来より様々な種類のものが開発されており、アルキルベンゼンスルホン酸を主要成分とした有機スルホン酸系剥離液、モノエタノールアミン等の有機アミンを主要成分とした有機アミン系剥離液、フッ化水素酸を主要成分としたフッ酸系剥離液などが知られている。

#### 【0003】

ところが、近年では半導体素子の高速化に対する要請から配線材料として銅等の低抵抗材料が利用されるようになってきており、剥離液に対して配線材料に対する防食性能が要求されるようになってきた。銅は、アルミニウム等の従来の配線材料と比較して薬液に対する耐腐食性が劣るため、剥離工程中に腐食が進行しやすいからである。

#### 【0004】

半導体基板上に設けられた金属膜の腐食を防止するための技術として、特開平7-247498号公報には、第4級アンモニウム水酸化物、糖類または糖アルコール類、および尿素化合物を含有する水溶液をアッティング後の洗浄として用いることにより、アルミニウム合金のコロージョンを防止する技術が開示されている。具体的には、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、ソルビトール、尿素および水からなる洗浄液が示されている。アルミニウムを主成分とするアルミニウム合金膜を用いて配線を形成する場合、アルミニウム合金膜上に所定のパターンを有するフォトレジストを設けた後、これをマスクとして上記アルミニウム合金膜をドライエッティングするというプロセスが採用される。ドライエッティング後、アルミニウム合金膜の側壁にフォトレジストとドライエッティングガスの反応生成物である側壁保護膜が形成される。ところが、ドライエッティングガスとして、一般的に塩素系ガスが用いられるため、この側壁保護膜に塩素が取り込まれ、エッティング終了後にアルミニウム合金膜が腐食するという問題が生じていた。特開平7-247498号公報開示の技術によれば、上記した特定の組成を有する洗浄液を用いることにより、塩素を含む側壁保護膜を効果的に除去できると

されている。しかしながらこの技術は、アルミニウム合金膜を腐食する原因となる塩素を含む側壁保護膜を効率的に除去することを目的とするものであり、レジスト剥離液の剥離性能向上を改善するものであって、銅等の腐食しやすい金属に対する有効な防食剤を提供するものではない。

## 【0005】

防食剤を含むレジスト剥離液については、たとえば特開平8-334905号公報に開示されており、カテコール、ピロガロール、ヒドロキシ安息香酸等の芳香族ヒドロキシ化合物や、酢酸、クエン酸、コハク酸等のカルボキシル基含有有機化合物等が防食剤として例示されている。しかしながら、これらの防食剤は、アルミを主成分とするアルミー銅合金の腐食を目的とするものであり、腐食性の強い銅に対する防食作用は充分ではなかった。

## 【0006】

一方、上記特開平8-334905号公報には、他の防食剤として、ベンゾトリアゾール(BTA)類が開示されている。この防食剤を用いれば、銅のような腐食性金属に対しても一定の防食作用が得られる。

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところが、BTAやその誘導体を主成分とする防食剤は生物により分解処理することが難しく、上記防食剤を含む廃液の処理が困難であるという課題を有していた。

## 【0008】

近年、環境負荷低減に対する要求が強まる中、半導体装置の製造工場の廃液に對しても、より高い安全性が求められるようになってきた。このような廃液は、通常、生物学的処理(以下、「生分解処理」という)により分解されるのであるが、上記したBTAやその誘導体は生分解処理することが難しい。このため、BTA類を含む剥離液を使用した場合、その廃水の処理に際しコストや手間のかかる生分解処理以外の処理方法に頼らざるを得ないのが現状であった。

## 【0009】

本発明はこのような事情を踏まえてなされたものであり、銅等の腐食しやすい

金属の腐食を防止しつつレジスト膜やエッチング残渣を効果的に剥離除去することができ、かつ、生分解処理が可能で廃水処理が容易な剥離剤組成物を提供することを目的とする。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

これまで、レジスト剥離液に含まれる防食剤に対しては、配線材料に対する防食性能を改善することを主眼として開発が進められてきたが、さらに、優れた生分解性を付与するためには、従来とは異なる観点からの検討が必要となる。本発明者らは、かかる観点から検討を進め、二種類の化合物を併用した防食剤を用いることにより、高度な防食性能と優れた生分解性を両立させ得ることを見出し、本発明を完成した。

#### 【0011】

本発明によれば、(a)尿素または尿素誘導体、および(b)ヒドロキシ芳香族類を必須成分とする防食剤を含有することを特徴とする剥離剤組成物が提供される。

#### 【0012】

また本発明によれば、(a)尿素または尿素誘導体、および(b)ヒドロキシ芳香族類を必須成分とする防食剤を含有し、さらに、  
(c)ヒドロキシリルアミン類またはアルカノールアミン、および  
(d)水

を含むことを特徴とする剥離剤組成物が提供される。

#### 【0013】

また本発明によれば、金属膜露出面を含む半導体ウェーハ上のレジスト膜および/またはエッチング残渣を、上記した剥離剤組成物を用いて剥離処理することを特徴とする剥離方法が提供される。

#### 【0014】

また本発明によれば、半導体ウェーハ上に金属膜および絶縁膜をこの順で形成し、さらにその上にレジスト膜を形成した後、該レジスト膜をマスクとしてドライエッチングを行い、前記絶縁膜中に前記金属膜に達する凹部を設けた後、レジ

スト膜および／またはエッティング残渣を剥離処理する剥離方法であって、前記剥離処理を上記した剥離剤組成物を用いて行うことを特徴とする剥離方法が提供される。

## 【0015】

また本発明によれば、半導体ウェーハ上に金属膜、第一の絶縁膜および所定の開口部を有する第二の絶縁膜をこの順で形成した後、第二の絶縁膜をマスクとしてドライエッティングを行い、第一の絶縁膜中に前記金属膜に達する凹部を設けた後、エッティング残渣を剥離処理する剥離方法であって、前記剥離処理を上記した剥離剤組成物を用いて行うことを特徴とする剥離方法が提供される。

## 【0016】

ヒドロキシ芳香族類は従来からアルミニウム合金膜の防食剤として用いられてきたが、これを単独で用いても、銅のような腐食性の金属に対する充分な防食効果は得られない。しかし、このヒドロキシ芳香族類を、通常、防食剤として使用されることのない尿素誘導体と組み合わせることにより、各化合物単独では得られない優れた防食作用が得られるのである。

## 【0017】

この理由は明らかではないが、以下のように推察される。ヒドロキシ芳香族類は、その水酸基等を介して銅等の金属膜の表面に吸着する。このとき、疎水性の芳香環が外側に位置する形態となるため、金属の表面が疎水性となり、銅の腐食が妨げられる。しかしながら、ヒドロキシ芳香族類のみでは金属表面全体を充分に緻密に覆うことは困難である。一方、尿素または尿素誘導体（以下、適宜「尿素系化合物」と称する）は、金属膜に対してキレート的作用を有する窒素原子を分子内に2つ有している上、比較的低分子であることから、金属表面に強力に吸着し、緻密な被覆層を形成するという性質を有している。その上、尿素系化合物は水に対する溶解度が高いため、水を含む剥離液中の添加量を多くすることができる。したがって、ヒドロキシ芳香族類と尿素系化合物を併用した場合、両者は金属膜表面に対し補完的に作用し、金属表面に疎水性を付与するとともに緻密な被覆層を形成する。このため、従来にない優れた防食作用が得られるものと考えられる。

## 【0018】

また、尿素系化合物は、自然界に天然物として存在する尿素等と類似する構造を有しており、生物によりきわめて容易に分解される。また、ヒドロキシ芳香族類も同様に良好な生分解性を示すことから、本発明に係る防食剤は、生物による分解処理が可能な良好な分解性を有する。

## 【0019】

## 【発明の実施の形態】

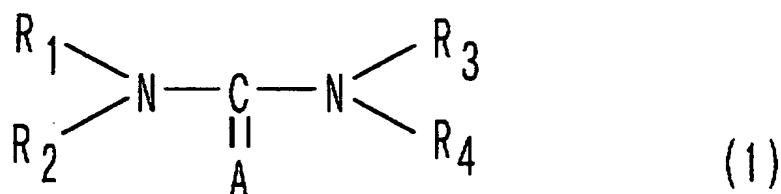
本発明における（a）成分は、尿素または尿素誘導体である。（a）成分の具体例としては、尿素、1, 1-ジメチル尿素、1, 3-ジメチル尿素、1, 1, 3-トリメチル尿素、1, 1, 3, 3-テトラメチル尿素、チオ尿素、1, 1-ジメチルチオ尿素、1, 3-ジメチルチオ尿素、1, 1, 3-トリメチルチオ尿素、1, 1, 3, 3-テトラメチルチオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素等が挙げられ、これらの1種類または2種類以上を選択することができる。

## 【0020】

本発明における（a）成分は、下記一般式（1）で表される化合物とすることが好ましい。

## 【0021】

## 【化2】



## 【0022】

(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、それぞれ独立して水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表し、Aは酸素原子または硫黄原子を表す。)

上記構造の尿素系化合物は、金属表面に強固で緻密な被覆層を形成するため特に良好な防食性能を示す上、天然に存在する尿素と類似した構造を有するため生分解性にも優れる。上記構造の化合物のうち、特に尿素は、低分子である上、水に対する溶解度がきわめて高く剥離剤組成物中の配合量が高くできるため、防食性

能がさらに優れ、また、生分解性も特に良好である。

## 【0023】

本発明において、(a)成分の配合量の下限は1質量%が好ましく、特に5質量%が好ましい。このような配合量とすることにより、防食性能を一層良好にすことができる。上限については特に制限がないが、剥離液に対する溶解度の関係上、たとえば60質量%程度とする。

## 【0024】

本発明における(b)成分は、ヒドロキシ芳香族類である。ヒドロキシ芳香族類の具体例としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、ジアミノフェノール、p-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、サリチルアルコール、p-ヒドロキシベンジルアルコール、o-ヒドロキシベンジルアルコール、p-ヒドロキシフェネチルアルコール、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、ピロガロール、ヒドロキシヒドロキノン、フロログルシノール、ガリック酸、タンニン酸等を挙げることができ、また、上記安息香酸類やガリック酸、タンニン酸のメチルエステル、エチルエステルを用いることもできる。これらの化合物を単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせて用いてもよい。

## 【0025】

これらのうち、分子内に2以上のフェノール性ヒドロキシル基を有するベンゼン誘導体を選択することが好ましい。金属に対し吸着しやすい上、水に溶解しやすいので水を含む剥離液中の添加量を多くすることができ、良好な防食性能が得られるからである。分子内に2以上のフェノール性ヒドロキシル基を有するベンゼン誘導体の例としては、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、ヒドロキシヒドロキノン、フロログルシノール、ガリック酸、タンニン酸が挙げられ、これらのうち、ピロガロール、ヒドロキシヒドロキノン、フロログルシノール、ガリック酸およびタンニン酸が好ましく、ガリック酸およびピロガロールが特に好ましい。防食性能および生分解性が特に優れるからである。な

お、これらの化合物は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせて用いててもよい。

#### 【0026】

本発明において、(b)成分の配合量の上限は20質量%が好ましく、特に10質量%が好ましい。また下限は0.1質量%が好ましく、特に1質量%が好ましい。このような配合量とすることにより、防食性能を一層良好にことができる。

#### 【0027】

本発明における(c)成分は、ヒドロキシルアミン類またはアルカノールアミンである。

#### 【0028】

ヒドロキシルアミン類としては、具体的にはヒドロキシルアミン( $\text{NH}_2\text{OH}$ )、N-メチルヒドロキシルアミン、N,N-ジメチルヒドロキシルアミン、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン等が例示される。

#### 【0029】

アルカノールアミンとしては、具体的には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-エチルアミノエタノール、N-メチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール等が例示される。このうち、モノエタノールアミン、N-メチルアミノエタノールが特に好ましい。

#### 【0030】

本発明において、(c)成分の配合量の上限は70質量%が好ましく、特に60質量%が好ましい。また下限は5質量%が好ましく、特に10質量%が好ましい。このような配合量とすることにより、防食性能を良好に維持しつつ、レジスト膜やエッティング残渣を一層効率よく除去することができる。

#### 【0031】

(d)成分の水の配合量の上限は40質量%が好ましく、特に30質量%が好ましい。また下限は2質量%が好ましく、特に5質量%が好ましい。上記のような配合量とすることにより、剥離成分である(c)ヒドロキシルアミン類または

アルカノールアミンの機能が充分に発揮され、剥離性能および防食性能が一層良好となる。

## 【0032】

本発明において、上述した(a)～(d)成分以外に、(e)成分として、水溶性有機溶媒を含有しても良い。水溶性有機溶媒としては、水および本発明の他の配合成分と混和性のある有機溶媒を用いることができる。

## 【0033】

このような水溶性有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類；1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類； $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン等のラクトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体があげられる。これらは単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中で、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルが剥離性能に優れるので好ましい。中でも、ジメチルスルホキシドが基板に対する防食性能にも優れるため特に好ましい。

## 【0034】

本発明において、(e)成分の水溶性有機溶媒の配合量の上限は、80質量%が好ましく、特に70質量%が好ましい。また下限は5質量%が好ましく、特に10質量%が好ましい。このような配合量とすることにより、剥離性能と防食性能のバランスが一層良好となる。

## 【0035】

本発明の剥離剤組成物は、上記(a)～(d)成分のみ、あるいは、上記(a)～(e)成分のみからなるものとしてもよく、また、本発明の特性を損なわない範囲でこれらに適宜他の成分を添加してもよい。たとえば、上記成分以外に有機アミンやフッ化水素酸塩等の剥離成分をさらに加えた構成とすることができる。

## 【0036】

本発明の剥離剤組成物は、種々のレジストの剥離に使用することができる。たとえば、(i)ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型レジスト、(ii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物及びアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、(iii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、(iv)光により酸を発生する化合物、架橋剤及びアルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型レジスト等に対して使用することができる。

## 【0037】

本発明の剥離剤組成物は、半導体基板上の不要物を被剥離物とするものである。半導体基板上の不要物とは、半導体装置の製造プロセス中に生じた種々の不要物をいい、レジスト膜、ドライエッチング後のエッチング残渣のほか、化学的に変質したレジスト膜等も含む。特に、被剥離物が、金属膜露出面を含む半導体基板上のレジスト膜および/またはエッチング残渣である場合、より効果的である。さらに、上記金属膜が銅膜である場合、本発明の剥離剤組成物の有する防食作用がより効果的に発揮される。

## 【0038】

次に、本発明の剥離剤組成物の適用例として、シングルダマシンプロセスにより銅配線上の層間接続プラグを形成する例を示す。

#### 【0039】

まず図1 (a) のように、トランジスタ等の素子を形成した半導体基板（不図示）上にシリコン酸化膜1、シリコン窒化膜2、およびシリコン酸化膜3を成膜した後、化学的機械的研磨（Chemical Mechanical Polishing : CMP）を利用した公知のダマシンプロセスを用いてバリアメタル膜4および銅膜5からなる銅配線を形成し、さらにその上に膜厚50～100nm程度のシリコン窒化膜6および膜厚600～1000nm程度のシリコン酸化膜7を形成する。銅膜5の膜厚は任意に選択されるが、隣接配線間の寄生容量を低減する観点からは膜厚をたとえば350nm以下とすることが好ましい。銅配線の膜厚を薄くした場合、銅配線層全体に対する腐食層の厚みが相対的に大きくなり、銅表面の腐食による配線抵抗の増大が特に問題となるが、本発明の剥離剤組成物を用いれば、かかる問題を解消しつつ膜厚を薄くすることが可能となる。なお、本実施形態では、シリコン窒化膜6の膜厚を50～100nm程度としているが、これより厚くしてエッチング阻止膜としての機能を高めてよい。

#### 【0040】

次いでシリコン酸化膜7の上に、所定の形状にパターニングしたレジスト膜8を設ける（図1 (b)）。

#### 【0041】

次にレジスト膜8をマスクとしてシリコン窒化膜6が露出するまでシリコン酸化膜7をドライエッチングし、スルーホール10を形成する（図1 (c)）。このとき、スルーホール10の内壁にエッチング残渣11が付着する。スルーホールの開口径はたとえば0.2μm程度とする。エッチングガスとしては、シリコン窒化膜よりもシリコン酸化膜をより速くエッチングできるガスを用いることが好ましい。

#### 【0042】

ここで、シリコン窒化膜6は銅の拡散防止機能のほか、エッチング阻止膜としての機能も有しているのであるが、図1 (c) に示すように、シリコン窒化膜6

上で制御性良くドライエッチングを停止できないことがある。これは以下の理由による。本実施形態のようなプロセスでは、一般に、半導体ウェーハ上に種々の開口径のスルーホールが形成される。ところが、小さい開口径のホールではマイクロローディング効果によりエッチングの進行が遅くなる。このため、スルーホール形成のためのエッチングに一定程度オーバーエッチング時間を設けることが必要となり、これにより、一部のスルーホールにおいてシリコン窒化膜6がエッチングを受け、銅膜5の一部が露出することとなる。また、たとえば銅膜5の上面にディッシングとよばれる凹部が生じると、シリコン窒化膜6の薄膜部が発生し、この箇所でシリコン窒化膜6がエッチングされて銅膜5の一部が露出することもある。図1（a）に示す工程でシリコン窒化膜6を厚く形成しておけば銅膜5の露出を防止することもできるが、この場合、隣接する銅配線の配線間容量が大きくなり、半導体素子の高速動作が阻害されるという弊害が生じやすい。

#### 【0043】

エッチング終了後、酸素プラズマアッシングによりレジスト膜8の一部を除去した後、本発明に係る剥離剤組成物を用いて剥離処理を行う。この剥離処理により、アッシングで除去しきれなかったレジスト膜やエッチング残渣11が除去される。前述したように、エッチング後、少なくとも一部のスルーホールにおいて銅膜5が露出していることから、剥離剤組成物には銅に対する防食性能が必要となるが、上記（a）、（b）成分を含む剥離剤組成物を用いることにより、銅膜5に損傷を与えることなくレジスト膜およびエッチング残渣11を効果的に除去することができる。剥離処理を終了した状態を図2（a）に示す。

#### 【0044】

その後、上記したエッチングとエッチングガスを変え、シリコン窒化膜6のエッチングを行う。このとき、スルーホール10の内壁にエッチング残渣12が付着する（図2（b））。このエッチング残渣12を剥離除去するため、上記した剥離剤組成物を用いて、再度、剥離処理を行う。この剥離処理を行う段階では、スルーホール10底部に銅膜5が露出しているが、上記（a）、（b）成分を含む剥離剤組成物を用いることにより、銅膜5に損傷を与えることなくエッチング残渣12を除去できる（図2（c））。

## 【0045】

その後、スルーホール内部に、TiおよびTiNがこの順で積層したバリアメタル膜14およびタンクステン膜15を成膜し、次いでCMPによる平坦化を行うことにより層間接続プラグを形成することができる（図2（d））。

## 【0046】

## 【実施例】

## 実施例1

本実施例は、銅配線上のスルーホール形成プロセスに本発明に係る剥離剤組成物を適用した例である。

## 【0047】

図1～図2（c）に示したものと同様のプロセスを実施して試料を作成した。以下、試料の作成手順について説明する。

## 【0048】

まずシリコンウェーハ上に銅配線を形成した後、その上に膜厚90nmのシリコン窒化膜および膜厚900nmのシリコン酸化膜を成膜した。成膜は、いずれもプラズマCVD法によって行った。次にポジ型レジスト膜をスピナーライブしレジスト膜を形成した。レジスト膜材料としては、KrF用ポジ型レジスト材料であるPEX4（東京応化工業株式会社製）を用いた。このレジスト膜をマスクパターンを介して露光し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理しレジストパターンを得た。

## 【0049】

このレジスト膜をマスクとしてシリコン窒化膜が露出するまでシリコン酸化膜をドライエッティングし、開口径0.2μmのスルーホールを形成した。エッティングガスとしては、フルオロカーボン系のガスを用いた。エッティング終了後、酸素プラズマアッシングによりレジスト膜の一部を除去した後、表1中のNO.1に示す剥離剤組成物を用いて剥離処理を行った。

## 【0050】

次に、エッティングガスを変え、シリコン窒化膜のエッティングを行い、スルーホール底部に銅配線を露出させた。このエッティングにより生じたエッティング残渣を

除去するため、前記した剥離処理で用いたものと同じ剥離剤組成物（表1中のN.O. 1）を用い、再度、剥離処理を行った。

#### 【0051】

同様の処理を、表1中のN.O. 2～8の剥離剤組成物を用いて行い、合計で8種類の試料を作成した。

#### 【0052】

以上のように処理を行ったウェーハを純水でリノス処理した後、SEM（走査型電子顕微鏡）による断面観察を行い、①レジスト膜およびエッティング残渣の剥離性および②銅膜に対する防食性を評価した。評価の基準は以下のとおりである。

#### 【0053】

##### （剥離性）

レジスト膜およびエッティング残渣の残存状況を観察し、以下の3段階で評価した。

○…残存がほとんど認められなかった。

△…残存量少。

×…残存量多。

#### 【0054】

##### （防食性）

銅膜表面の腐食状況を観察し、以下の4段階で評価した。

◎…銅膜の腐食がまったく認められなかった。

○…銅膜の腐食がわずかに認められた。

△…銅膜の腐食が認められた。

×…銅膜の腐食が顕著であった。

#### 【0055】

【表1】

剥離液 No.	剥離液の組成			評価	
	防食剤 (質量%)	剥離剤 (質量%)	水	剥離性	防食性
1	ガリック酸(5) 尿素(5)	NMEA(60)	残部	○	○
2	ガリック酸(5) 尿素(25)	NMEA(60)	残部	○	◎
3	ピロガル(5) 尿素(25)	NMEA(60)	残部	○	◎
4	ガリック酸(5) 尿素(25)	MEA(60)	残部	○	◎
5	カテコール(5) 尿素(25)	NMEA(60)	残部	○	○
6	尿素(25)	NMEA(60)	残部	○	×
7	ガリック酸(5)	NMEA(60)	残部	○	×
8	リビトール(5) 尿素(25)	NMEA(60)	残部	○	×

## 【0056】

\* 1 水の配合量で「残部」とあるのは、100質量%から、防食剤および剥離剤の配合量を差し引いた残りをいう。

\* 2 NMEA N-メチルエタノールアミン

MEA モノエタノールアミン

以上のように、本発明の剥離剤組成物は優れた剥離性能および防食性能が有していることがわかる。なお、本実施例はシングルダマシンプロセスに本発明を適用したものであるが、いわゆるデュアルダマシンプロセスにも本発明を適用できる。

## 実施例 2

基板全面に銅膜が形成されたシリコンウェーハを、80°Cで10分間、所定の剥離液に浸漬した。浸漬前後の銅膜の膜厚から銅のエッチングレートを測定した。結果を図3～図4に示す。

## 【0057】

図3の剥離液は、以下の組成のものを用いた。

アミン 60質量%

ガリック酸 5質量%

尿素 0, 5, 15, 25, 35質量%

水 残部

また図4の剥離液は、以下の組成のものを用いた。なお、ガリック酸添加量の相違によるpH変動の影響を排除するため、アンモニア水を添加し、pHを11にコントロールした。

アミン 60質量%

ガリック酸 0, 1, 4, 7, 10質量%

尿素 10質量%

水 残部

アミンとしては、NMEA（N-メチルエタノールアミン）、またはMEA（モノエタノールアミン）を用いた。

## 【0058】

図の縦軸の示すエッチングレートが4nm/minを超えると銅膜の腐食が顕著となる。図に示す結果から、尿素およびガリック酸を併用することによって優れた防食性が発現することがわかる。

## 【0059】

## 実施例3

OEC法（「環境微生物実験法（須藤隆一編 講談社サイエンティフィック 1988年）」第230頁～第232頁に記載）に準拠した方法により、表2に示す供試物質の生分解性を評価した。すなわち、所定の植種を含む培養液中に供試物質を添加したものを25°Cで保存し、初日、7日、14日、21日、28日後の分解率を測定した。28日後の分解率を以下の評価基準にしたがって評価

した。

- ◎…分解率が80%以上
- …分解率が30%以上80%未満
- △…分解率が5%以上30%未満
- ×…分解率が5%未満

評価結果を表2に示す。

### 【0060】

【表2】

供試物質	生分解性
尿素	◎
ピロガロール	○
ガリック酸	○
ベンゾトリアゾール	×

### 【0061】

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の剥離剤組成物は、特定成分を含んでなる防食剤を含有しているため、銅等の腐食しやすい金属の腐食を防止しつつレジスト膜やエッチング残渣を効果的に剥離除去することができる上、生分解処理が可能なため、廃水の処理も容易である。このため、銅配線の設けられた半導体装置の製造プロセス等に好適に用いることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

スルーホール形成プロセスを説明するための工程断面図である。

##### 【図2】

スルーホール形成プロセスを説明するための工程断面図である。

##### 【図3】

銅膜のエッチング速度におよぼす尿素濃度の影響を示すグラフである。

##### 【図4】

銅膜のエッチング速度におよぼすガリック酸濃度の影響を示すグラフである。

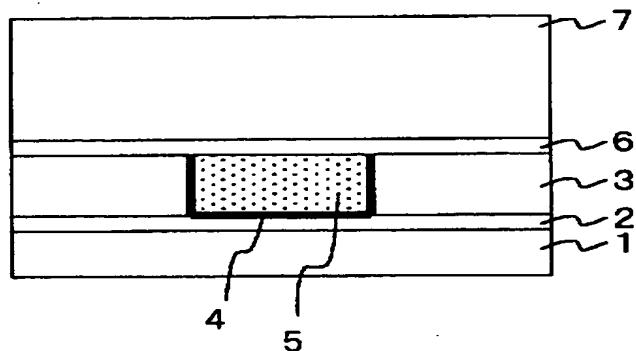
#### 【符号の説明】

- 1 シリコン酸化膜
- 2 シリコン窒化膜
- 3 シリコン酸化膜
- 4 バリアメタル膜
- 5 銅膜
- 6 シリコン窒化膜
- 7 シリコン酸化膜
- 8 レジスト膜
- 10 スルーホール
- 11 エッチング残渣
- 12 エッチング残渣
- 14 バリアメタル膜
- 15 タングステン膜

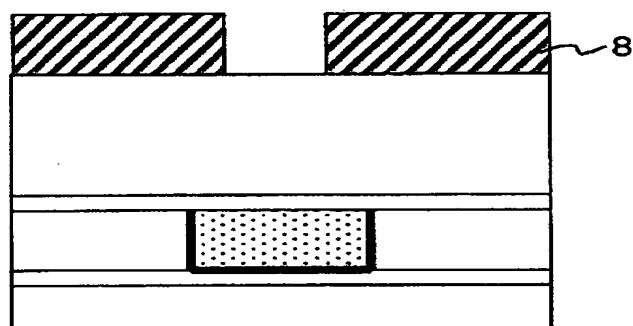
【書類名】 図面

【図1】

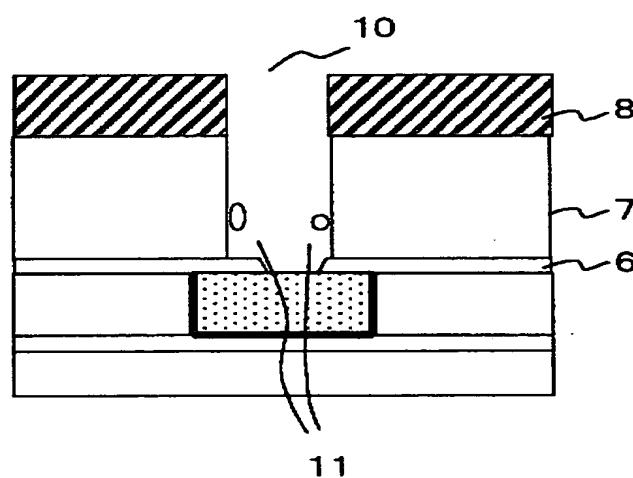
(a)



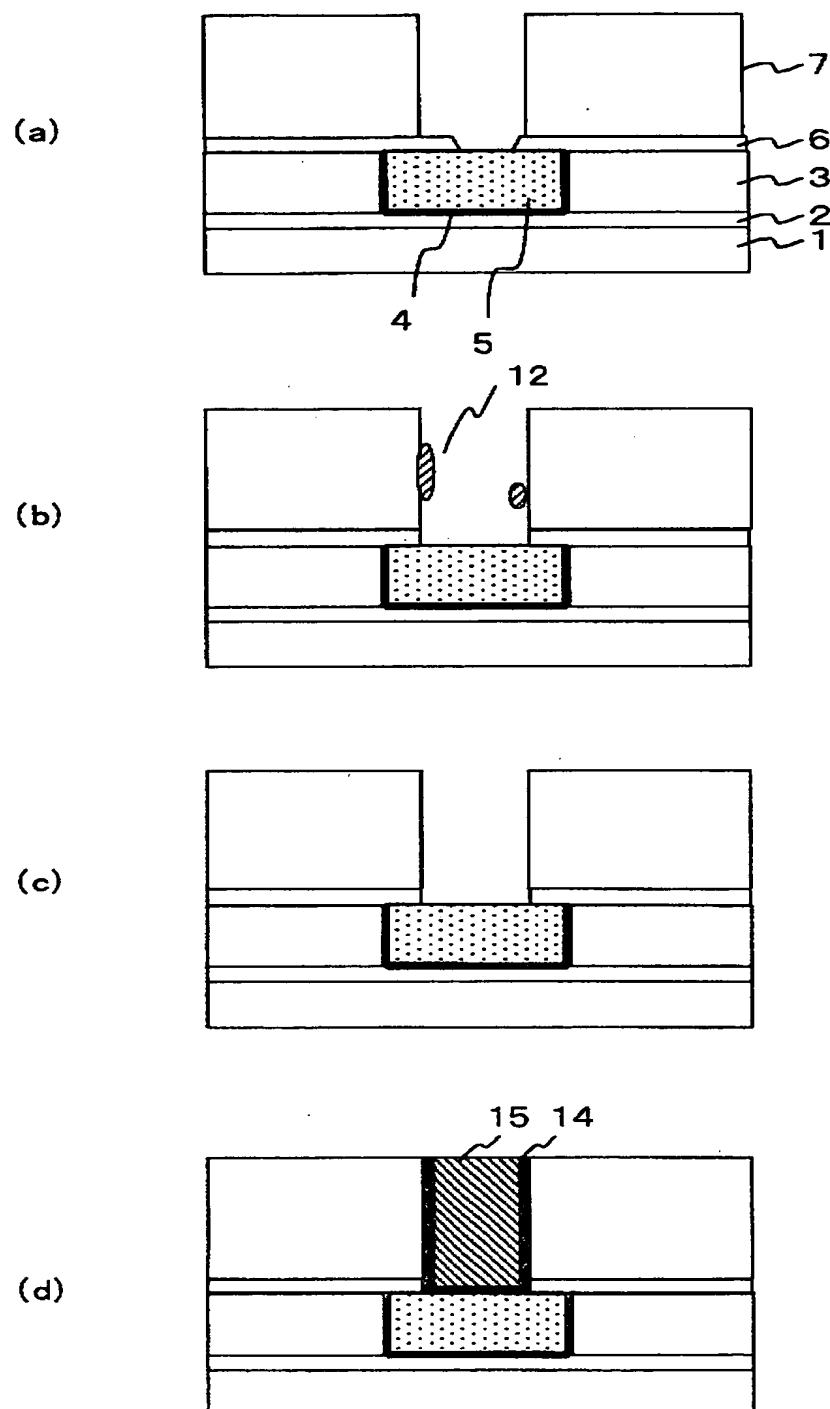
(b)



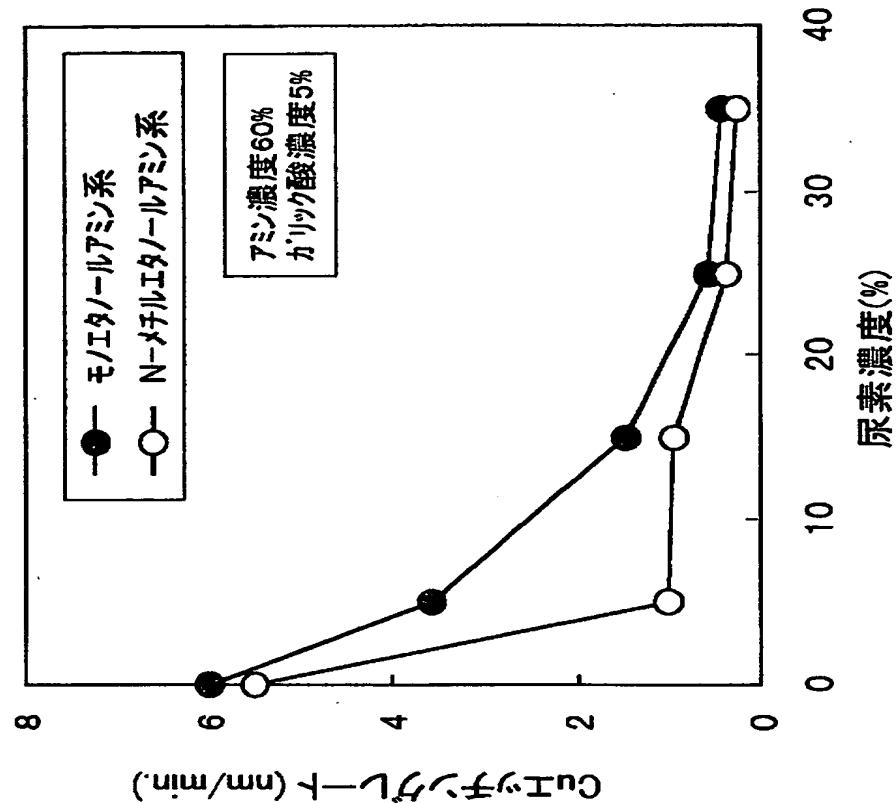
(c)



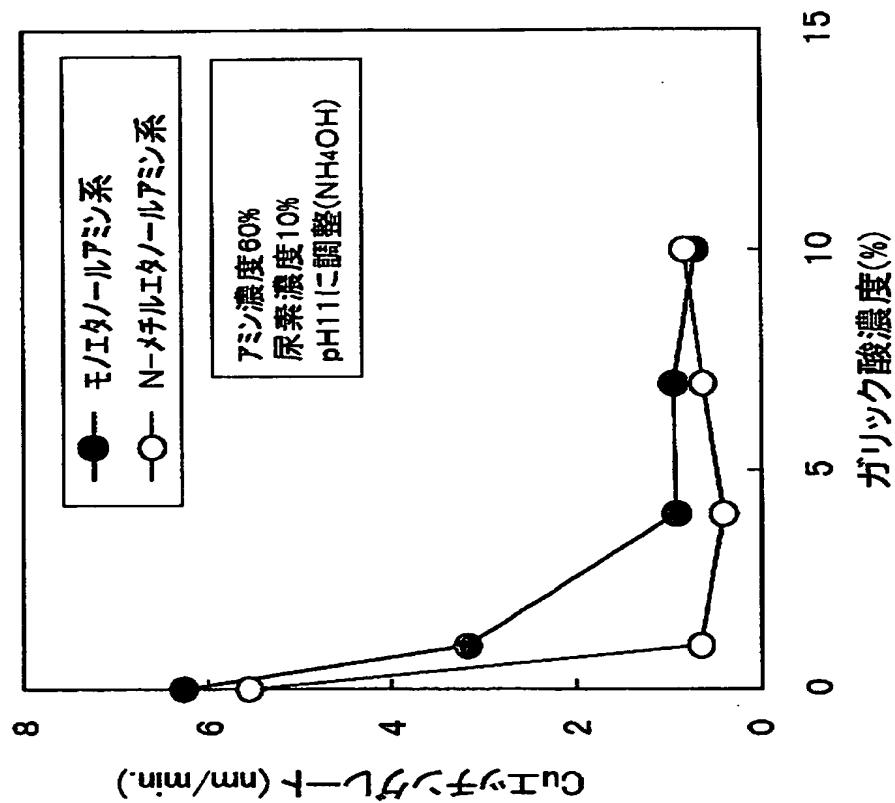
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 銅等の腐食しやすい金属の腐食を防止しつつレジスト膜やエッチング残渣を効果的に剥離除去することができ、かつ、生分解処理の可能な剥離剤組成物を提供すること。

【解決手段】 (a) 尿素または尿素誘導体、および(b) ヒドロキシ芳香族類を必須成分とする防食剤を含有することを特徴とする剥離剤組成物。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝五丁目7番1号

氏 名 日本電気株式会社